

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-112180

(43)Date of publication of application : 21.04.2000

(51)Int.Cl.

G03G 9/097
G03G 9/08

(21)Application number : 10-282494

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 05.10.1998

(72)Inventor : TAKAHASHI NORIAKI
ANDO OSAMU
TAKEUCHI MASAKO
OTANI KAZUKO
NISHIMOTO ERINA
KIYOHARA TSUTOMU
TAKESHIMA YOSHINORI

(54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a toner having a high electrification charges and electrification rate by controlling the proportion of a electrification controlling agent in the toner surface layer to a specified value.

SOLUTION: The proportion (wt.%) of the electrification controlling agent in the toner surface layer is ≥ 4.0 times as the proportion (wt.%) of the electrification controlling agent in the whole toner. The surface layer of the toner preferably can be analyzed by XPS (X-ray photoelectron spectroscopy). The weight ratio (wt.%) of the electrification controlling agent in the toner surface layer calculated from the amt. (atm.%) of each element except for hydrogen which constitutes the toner surface layer measured by XPS is preferably ≥ 4.0 times as the weight ratio (wt.%) of the electrification controlling agent in the whole toner. The proportion of the electrification controlling agent present in the toner surface layer is preferably ≥ 22 wt.% (to the weight of the toner surface layer).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



6 2 0 0 0 2 5 0 0 0 1 1 2 1 8 0

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-112180

(P2000-112180A)

(43) 公開日 平成12年4月21日 (2000.4.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
G 0 3 G 9/097		G 0 3 G 9/08	3 4 4 2 H 0 0 5
9/08			3 7 2

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-282494

(25) 出願日 平成10年10月5日 (1998.10.5)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 高橋 徳明

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 安藤 修

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57) 【要約】

【課題】 帯電量が高く、帯電速度が速いトナーを提供する。

【解決手段】 少なくともバインダー樹脂、着色剤及び帯電制御剤を含有するトナーであって、トナー表面層における帯電制御剤の存在比がトナー全体における帯電制御剤の存在比の4.0倍以上であるトナー。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともポリイソブレン樹脂、着色剤及び帯電制御剤を含有するトナーであって、トナー表面層における帯電制御剤の存在比（重量％）が、トナー全体における帯電制御剤の存在比（重量％）の4.0倍以上であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 トナー表面層が、XPSにより測定されるトナー表面層であることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナー。

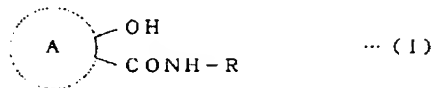
【請求項3】 少なくともポリイソブレン樹脂、着色剤及び帯電制御剤を含有するトナーにおいて、XPSによって測定したトナー表面層を構成する水素を除く各元素の存在量（原子数％）から計算により求めた該トナー表面層における帯電制御剤の重量比（％）が、トナー全体における帯電制御剤の重量比（％）の4.0倍以上であることを特徴とする請求項1または2記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 少なくともポリイソブレン樹脂、着色剤及び帯電制御剤を含有するトナーにおいて、XPSによって測定したトナー表面層を構成する水素を除く各元素の存在量（原子数％）から計算により求めた特定元素の存在比（重量％）が、トナー全体における該特定元素の存在比（重量％）の4.0倍以上であることを特徴とする請求項3記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】 トナー表面層における帯電制御剤の存在比が2.2重量％（対トナー表面層の重量）以上であることを特徴とする請求項1乃至4の何れかに記載の静電荷像現像用トナー。

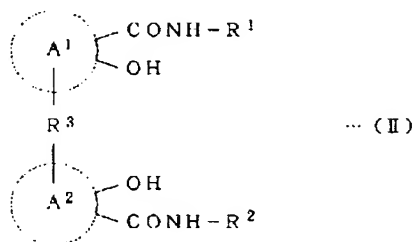
【請求項6】 帯電制御剤が一般式（1）または（11）で表される化合物、またはその金属化合物であることを特徴とする請求項1乃至5の何れかに記載の静電荷像現像用トナー。

【化1】



（式中、AおよびRは、それぞれ置換基を有していてもよい芳香族環残基を表わす。式中の-OHと-CONH-Rは芳香族環残基A上で相隣る置換位置に結合している。）

【化2】



2

（式中、A¹、A²、R¹およびR²はそれぞれ置換基を有していてもよい芳香族環残基を表わす。R³は2価の有機基を表わす。式中の-OHと-CONH-R¹および-OHと-CONH-R²はそれぞれ芳香族環残基A¹およびA²上で相隣る置換位置に結合している。）

【請求項7】 帯電制御剤が、請求項6に記載の化合物（1）または（11）の部分または全量であり、カリウムの含有量が一般式（1）または（11）で表される化合物（1）にあたり、0.001〜0.5重量％であることを特徴とする請求項6に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項8】 静電荷像現像用トナーが非磁性成分用トナーであることを特徴とする請求項1乃至7の何れかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項9】 少なくともポリイソブレン樹脂、着色剤及び帯電制御剤を含む原料を、混練、乾燥して製造してなり、請求項1乃至8の何れかに記載の静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法複写機、複写機、プリンター、ファクシミリ等の印刷手段に使用される静電荷像現像用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真法複写機等で使用される現像剤は、その現像工程において、例えば静電荷像が形成されている感光体等の像担持体は一具付着せしめられ、次に転写工程において感光体から転写紙に転写された後、定着工程においてコピー紙面に定着される。その際、潜像保持面上に形成される静電荷像を現像するための現像剤として、キャリアとトナーからなる二成分系現像剤あるいはキャリアを必要としない一成分系現像剤（磁性トナー、非磁性トナー）が知られている。

【0003】近年、パーソナル化、省スペース化に伴い、複写機、プリンター等の小型化が促進される傾向にある。そのため、現像槽の小型化が必要となり、非磁性一成分系トナーの需要が大きくなってきている。非磁性一成分系トナーに要求される重要な特性の一つに帯電性及び帯電速度が挙げられ、現像ローラーとの接触により速やかに所定の適度の電圧の帯電を生じること、及びその帯電電圧が連続使用時や環境条件においても経時的に安定していることが要求される。

【0004】即ち、非磁性一成分系トナーの場合、現像剤担持体に現像剤厚規制部材が押圧され、担持体が規制部材に対して相対的に移動することにより、トナー粒子を主成分とする一成分系静電現像剤が規制部材を通過する工程で現像剤が帯電する。この通過工程は時間がかからないため、極めて高いトナー粒子の帯電速度が要求され、十分な帯電速度を有していないと結果として、トナー帯電量が高くない。また、十分な帯電速度があれば、押圧部の圧力を減らすことが可能となり、トナーの寿命が

長くなったり、其の安定性が増すことになる。そのため帯電制御剤や、配合成分の改良が試みられてきた。しかしながら、従来の技術では、必ずしも、十分な帯電量と帯電速度が得られていなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明はかかる事情に鑑み成されたものであって、高い帯電量と、帯電速度を有するトナーを提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記課題を解決するため、検討を重ね、トナー表面層における帯電制御剤の密度が、トナーの帯電量、帯電速度に大きな影響を与えることを知り、更に、トナー粒子をXPS（X線光電子分光分析）で測定した粒子の表面層組成から計算により、トナー表面層の帯電制御剤の存在量を定量することに成功し、本発明を達成した。即ち本発明の要旨は、少なくともポリマー樹脂、着色剤及び帯電制御剤を含有するトナーにおいて、トナー表面層における帯電制御剤の存在比（重量%）が、トナー全体における帯電制御剤の存在比（重量%）の4.0倍以上であることを特徴とする静電荷像現像用トナーに存する。

【0007】なお、本発明におけるトナー表面層とは、XPSの光電子が放出される深さを意味しており、表面から約5.0Åの範囲である。また、XPSによる測定面積は、約1cm²であるので、約1cm²の面積内に数え詰められた多数のトナー粒子の平均値を意味する。従来より、ポリマー樹脂を溶解せず、帯電制御剤のみを溶解する溶媒でトナーを処理することにより、トナー表面に存在する帯電制御剤のみを抽出して表面に存在する帯電制御剤を定量することが試みられてきた。しかしながら、この方法では、トナー内部に存在する帯電制御剤を溶解させてしまい、データに信頼性がない。

【0008】一方、XPSの光電子が放出される深さは表面から約5.0Åの範囲であり、それより深い部分にある元素は抽出されないため、粒子表面層の元素を分析することが可能である。トナーを構成する各成分中、帯電制御剤のみには含有されている元素がある場合、或いは、他のトナー成分にも同一元素が含まれている場合でも、その結合様式が異なる場合には、その元素（「特定元素」と称す）に着目することにより、トナー表面層の帯電制御剤の量を正確に定量出来る。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明につき、詳細に説明する。先ず、XPSにより、トナー粒子を構成する元素を除く元素の量を測定する。測定結果は、元素を除く元素に対する各元素の割合（原子数%）として表される。この測定により得られた、帯電制御剤を構成する特定元素の割合（原子数%）から、トナー表面層における帯電制御剤の存在比（重量%）を計算し、全トナー中の帯電制御剤の存在比（重量%）に対する比を求める。

或いは上述の特定元素の原子数%から、特定元素の重量%を計算し、全トナー中の特定元素の重量%に対する比を求めてもよい。これを式で示すと次の通りである。トナーをXPSで測定した時の主成分の元素の原子数%。

（元素を除く）をa_i、その原子量をb_iとすると、帯電制御剤に含有される特定元素（又は特定の結合をもつた元素）の重量% S1は下式によって求められる。

【0010】

【数1】

$$\sum_i a_i = 100 \quad (i)$$

$$S1 = b1 \times a1 / \sum_i (b_i \times a_i) \quad (ii)$$

【0011】（式中、a₁は特定元素の原子数%、b₁は特定元素の原子量を表す）。一方、トナー全体における特定元素の重量% B1は公知の種々の方法で求められる。例えば、適当な溶剤でトナー中から帯電制御剤のみを全量抽出し、液体クロマトグラフィーで定量する方法、また特定元素がトナーになりやすい場合には、精製したトナーを完全燃焼させ、燃焼ガスを水に吸収させイオン濃度をイオンクロマトグラフィーで定量する方法、或いは、原子吸光法、蛍光X線法等で定量する方法等によりトナー全体の特定元素を定量し、その重量%を求めることが出来る。この様にして得られた、S1、B1はそれぞれ、トナー表面層の帯電制御剤及び全トナー中の帯電制御剤の重量%に比例する。或いは、帯電制御剤の分子量M、帯電制御剤1分子中に特定元素がn個存在するとすれば、帯電制御剤のトナー表面層の重量% S2及びトナー全体の重量% B2はそれぞれ下式により求められる。

【0012】

【数2】

$$S2 = S1 \cdot M / (b1 \cdot n) \quad (iii)$$

$$B2 = B1 \cdot M / (b1 \cdot n) \quad (iv)$$

【0013】従って、トナー表面層の帯電制御剤存在比、トナー全体の帯電制御剤存在比は、S1、B1、或いはS2、B2によって求められる。本発明のトナーは、S1、B1（或いはS2、B2）が4.0以上であることを必要要件とする。このとき、速い帯電速度を有し、実写の安定性が良好である。特に好ましいは、S1、B1（或いはS2、B2）が4.5以上、更に好ましいは5以上である。

【0014】またXPSで測定された、トナー表面5.0Å深さまでの帯電制御剤の存在量が2.2重量%（対表面層の全トナー）以上であることが好ましい。特に好ましいは2.5重量%以上である。S2、B2が小さい場合、或いはトナー製造時の帯電制御剤仕込み量が少ない場合の何れの場合でも、トナー表面層の帯電制御剤存在量が2.2重量%未満の時は、帯電量及び帯電速度が小さくな

5

り、良好な画質が得られない。特に、非磁性成分トナーにおいては、性能の低下が顕著である。

【0015】本発明に係わる表面層に特定存在比で帯電制御剤を含有するトナーを製造するには、公知の種々の製法を利用することができる。即ち、バインダー樹脂、着色剤その他のトナー成分を混練液、粉砕分級する粉砕法、バインダー樹脂を構成するトナー成分を添加して、懸濁重合等により樹脂の重合と同時にトナー粒子を製造する重合方法が知られているが、本発明のトナーは何れの方法によっても製造可能である。

【0016】また、芯材と殻材からなるカプセルトナーでは、芯材より殻材に多くの帯電制御剤を含有させることが知られているが、殻材は一般に0.01~1μmの厚さがあるので、殻材のさらに表面約50Åに存在する帯電制御剤の密度を調節することが重要である。これからの製法の中、好ましいのは、粉砕法であり、また、バインダー樹脂、着色剤等のトナー成分と共に帯電制御剤を添加混合する内添法か、トナー品後に帯電制御剤を添加する外添法に比し、より一般的であり好ましい。

【0017】トナー中の帯電制御剤の分散状態は、使用するバインダー樹脂、帯電制御剤の他のトナー成分の種類により変わるので、一概には所定出来ないが、帯電制御剤の使用量、粒径、結晶の形状、混練時の各材料の混合条件、現像槽での収排条件等に影響を受けるので、予め実験により、これらの条件を選定することにより、本発明に係わる表面層に特定密度の帯電制御剤を含有するトナーを製造することが出来る。

【0018】例えば、S1「B1またはS2」「B2を4.0以上にするには、帯電制御剤の結晶径、凝集径を大きくする、結晶、凝集の機械的強度を調節する、混練前の混合条件を適度に弱くする、などが考えられ、帯電制御剤の結晶状態、凝集状態を変化させることにより、表面帯電制御剤密度を変化させることができる。また、混練前にバインダー樹脂と帯電制御剤を混合する際の混合装置、混合時間、混合強度などにより表面帯電制御剤密度を変化させることができ、適当な条件を選ぶことによりS1「B1またはS2」「B2を4.0以上にできる。混合条件とS1「B1またはS2」「B2との定量的相関は定められていないが、混合条件は適度に弱いことが望ましい。製造条件とトナー性能の相関は定量的に明確ではないが表面帯電制御剤量と帯電量には本発明のごとく定量的相関がある。

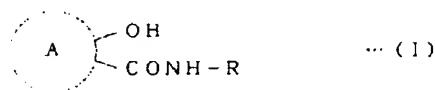
【0019】本発明トナーに使用される帯電制御剤は特に限定されないが、正荷電性としては四級アンモニウム塩化合物が、負荷電性としてはサリチル酸またはアルキルサリチル酸のクロム、亜鉛、アルミニウムなどとの金属塩、金属錯体や、シナール酸の金属塩、金属錯体、ホウ素化合物、硼素化合物、フェノール化合物、ナフトール化合物およびその金属塩、金属錯体、含金属ホウ酸染料などが好ましい。特に好ましいは一般式(1)

6

または(II)で表される化合物、またはその金属塩、金属錯体等の金属化合物である。

【0020】

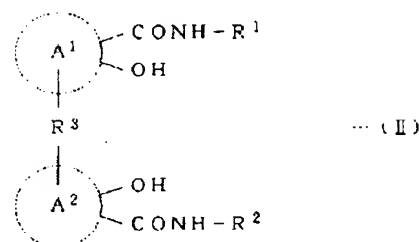
【化3】



【0021】(式中、AおよびRは、それぞれ置換基を有していてもよい芳香族環残基を表わす、式中の-OHと-CONH-Rは芳香族環残基A上で相隣る置換位置に結合している。)

【0022】

【化4】



【0023】(式中、A¹、A²、R¹およびR²はそれぞれ置換基を有していてもよい芳香族環残基を表わし、R³は2価の有機基を表わす、式中の-OHと-CONH-R¹および-OHと-CONH-R²はそれぞれ芳香族環残基A¹およびA²上で相隣る置換位置に結合している。)

一般式(I)および(II)においてA、A¹、A²、R、R¹およびR²は、芳香族環残基を表わし、これらは更に置換基を環上に有していても良いし、複素環であっても良い。また炭素環同志、複素環同志または炭素環と複素環を縮合したものであっても良い。

【0024】具体例を挙げれば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、カルバゾール環、フルオレン環、フルオレイン環、シノベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、ベンジカルバゾール環等が挙げられ、好ましいはベンゼン環、ナフタレン環である。更に好ましいはA、A¹およびA²がナフタレン環、R、R¹およびR²がそれぞれベンゼン環またはナフタレン環である。また、該芳香族環上に有していてもよい置換基の具体例を挙げれば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基等のアルキル基；アリル基、トリフルオロメチル基等のハロアルキル基；アミノ基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；ニトロ基；フェニル基が挙げられ、好ましいは、アルキル基、ハロアルキル基、ハロゲン原子である。更に好ましいは塩素原子およびトリフルオロメチル基である。置換数は好ましいは1~5であり、複数の場合、置換基は互いに

7

同一または異なっている。なお、一般式(1)におけるAとR、一般式(II)におけるA¹、A²、R¹およびR²は、同一でもよいし異なっている。

【0025】一般式(II)において、R¹は2価の有機基を表し、これらは更に置換基を有していてもよい。具体例をあげれば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、シクロヘキシレン基等があげられ、好ましくは、メチレン基である。又、置換基の具体例をあげれば、メチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基等があげられ、好ましくは無置換である。

【0026】一般式(1) (II)で表される化合物の全属化合物として好適なものは、アルミ化合物、亜鉛化合物、カリウム化合物、ホウ素化合物、ナトリウム化合物等があげられる。特に好ましくはカリウム化合物である。カリウムの含有量は、一般式(1)又は(II)で表

8

される化合物1モルに対して、0.001~0.5モルであることが好ましく、特に好ましくは0.001~0.3モル、更に好ましくは0.001~0.1モルである(本発明に於ては、かかるカリウム含量の塩を部分カリウム塩と称する。)。カリウムの含有量が上記範囲内の場合、化合物の耐水性及び化合物の帯電特性が特に良好である。

【0027】一般式(1)又は(II)で表される化合物の中で、好適なものの具体例としては、表-1および表-2に示される化合物又はそのカリウム化合物が挙げられる。特に好ましくは、カリウムの含有量が0.001~0.5モル%の化合物を挙げることができるが、本発明の帯電制御剤はこれらに限定されるものではない。

【0028】

【表1】

表-1

No.	A(*1)	R	-CONH-R の 置換位置	-OHの 置換位置
1	ナフタレン	p-クロロフェニル	2	3
2	ナフタレン	3-トリフルオロメチル フェニル	2	3
3	ナフタレン	3,5-ジ(トリフルオロ メチル)フェニル	2	3
4	3,5-tert -ブチルベンゼン	p-クロロフェニル	1	2
5	ナフタレン	3,4-ジクロロフェニル	2	3
6	ナフタレン	2-メチル-4-クロロ フェニル	2	3
7	ナフタレン	o-クロロフェニル	2	3

【0029】

【表2】

表-2

No.	A ¹ (※1,※2) A ² (※1,※2)	R ¹	R ³
		R ²	
8	ナフタレン	3,5-ジ(トリフルオロメチル) フェニル	メチレン
	ナフタレン	3,5-ジ(トリフルオロメチル) フェニル	
9	ナフタレン	p-クロロフェニル	メチレン
	ナフタレン	p-クロロフェニル	
10	ナフタレン	3,4-ジクロロフェニル	メチレン
	ナフタレン	3,4-ジクロロフェニル	
11	ナフタレン	o-クロロフェニル	メチレン
	ナフタレン	o-クロロフェニル	

【0030】(※1)芳香族環残基を表わす場合、例えば、ベンゼン環残基等は単にベンゼンと記した。

(※2) A¹およびA²における-R¹、-OH、および-C(=O)NH-R¹の置換位置はそれぞれ1位、2位、および3位である。

【0031】本発明のトナーには、帯電制御剤のほか、ハインダー樹脂および着色剤が含有される。トナーに含有せしめる樹脂としては公知のものを含む広い範囲から選択できる。例えばポリスチレン、クロロポリスチレン、ポリブレンメチルスチレン、マチレン-クロロポリスチレン共重合体、マチレン-ブレンメチレン共重合体、マチレン-ブタジエン共重合体、マチレン-塩化ビニル共重合体、マチレン-酢酸ビニル共重合体、マチレン-マレイン酸共重合体、マチレン-アクリル酸エステル共重合体(マチレン-アクリル酸メチル共重合体、マチレン-アクリル酸エチル共重合体、マチレン-アクリル酸ブチル共重合体、マチレン-アクリル酸オクチル共重合体およびマチレン-アクリル酸ドデシル共重合体等)、マチレン-メタクリル酸エステル共重合体(マチレン-メタクリル酸メチル共重合体、マチレン-メタクリル酸エチル共重合体、マチレン-メタクリル酸ブチル共重合体およびマチレン-メタクリル酸ドデシル共重合体等)、マチレン-メタクリル酸エステル共重合体(マチレン-メタクリル酸メチル共重合体およびマチレン-メタクリル酸ドデシル共重合体等)のマチレン系樹脂(マチレンまたはマチレン置換体を含む単重合体または共重合体)、塩化ビニル樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、飽和もしくは不飽和ポリエステル樹脂、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、アミノカー樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコン樹脂、ケトン樹脂、エチレン-エチルアクリレート共重合体、キシレン樹脂並びにポリビニルブチラール樹脂等があるが、本発明に用いるに特に好ましい樹脂としてはマチレン-アクリル酸

エステル共重合体、マチレン-メタクリル酸エステル共重合体、飽和もしくは不飽和ポリエステル樹脂およびエポキシ樹脂等を用いることができる。また、上記樹脂は単独で使用するに限定せず2種以上併用することもできる。

【0032】着色剤としては、通常から用いられるものであれば、任意の適当な顔料や染料が使用できる。例えば、カーボンブラック、酸化チタン、亜鉛華、アルミナホワイト、炭酸カルシウム、紺青、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、フタロシアニンレッド、ローダミン系染料、クマリンブルー、キサントゲン、ベンゼン系染料、ローダミン系染料、トリアリン系染料、アントラキノン染料、モリブデン及びバナジウム系染料などを相当するトナーの色に合わせて単独または適宜混合して用いる。

【0033】着色剤の含有量は、現像により可視像を形成することかできるようにトナーを着色するのに十分な量であればよい。例えばハインダー樹脂1.0.0重量部に対して3〜20重量部とするのが好ましい。さらに、溶剤を添加させることもできる。また磁性トナーの場合は磁性粉が添加される。トナー粒子に対し、さらに微粉状の、シリカ、アルミナ、チタニア、フタロシアニン、フェリイット、酸化セリウム、チタン酸エチルチタニウム、導電性チタニア等の無機微粉状物とマチレン樹脂、アクリル樹脂等の抵抗調節剤や溶剤、流動性向上剤が外添剤として用いられる。これらの添加剤の使用量は所望する性能により適宜選定すればよい。通常ハインダー樹脂1.0.0重量部に対し0.05〜1.0重量部程度が好適である。本発明のトナーは非磁性1成分用トナー、2成分用トナー、磁性1成分用トナーに適用できるが、特に好ましいは非磁性1成分用トナーである。

【0034】

【実施例】以下、実施例、比較例により本発明を更に詳

11

細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に制約されるものではない。

【0035】実施例1

ジカルボン酸成分としてフタル酸、ジオール成分としてビス(4-ヒドロキシフェニル)Aのビス(ビレングリコール)付加物、エチレングリコールを用いて結合させたMw(重量平均分子量)=3,171、Mw/Mn=3.4、ガラス転移点T_g=60℃なるポリカポキサレン樹脂100重量部、フタル酸付加物100重量部を上記の攪拌羽根が取り回してあるケミカルミキサーに投入し、30℃、12,500rpmで2分間混合した。次に、帯電制御剤として、後述の参考例1により得られた表2のNo.9で示される化合物の部分カリウム塩(カリウム含量0.2

12

重量%)6.0重量部を上記ケミカルミキサーに追加添加し、30℃、12,500rpmで15秒間混合した。

【0036】この混合物を、2軸混練機で加熱混練後、粉碎分級して平均粒径9μmのトナーを得た。

(1) このトナーにつき、XPSにより表面層の組成を分析した。XPSの測定は、KRATOS社製XSAM800pを用い、X線源としてはMgKα、15kV、20mA、Pass Energy=20eV、取り出し角90°で行なった。各元素の原子数は以下の通り測定された。なお、特定元素(i=1)として塩素を選択した。

【0037】

【表3】

元素(1)	C1	C	O	N	Cu
原子数%	1.2	81	16	1.8	0.0
(a1)					

【0038】ここで、XPSでの定量に用いた光電子はそれぞれC1s、C1s、O1s、N1s、Cu2pである。また、装置メーカーの感度補正係数を用いて各検出強度を補正し、濃度に換算した。また、上記濃度は水平は検出されないで考慮されている。この分析結果から、式(i)及び(ii)を用いて表面層の塩素原子の重量%(S1)は3.2重量%と計算された。

(2) 塩素のトナー全体における定量は以下の通り行なった。トナー約100mgを精秤、石英ボートに取り、三菱化学社製昇温型電気炉QF-02にて完全燃焼し、燃焼ガスを水15mlに定量吸収せしめた。該吸収液を50mlに希釈し、C1分析に供した。試料溶液中のC1濃度分析には、Dionex社製イオンクロマトグラフ装置DX-120を用いた。イオンクロマトグラフ条件を以下に示した。

【0039】

【表4】カラム:Dionex IonPac AG12A+AS12A

溶離液:2.7mM Na₂CO₃/0.3mM NaHCO₃

流量:1.3ml/min

注入量:50μl

【0040】測定されたC1量と、分析に供したトナー全重量から、トナー全体における塩素原子の重量%(B1)は0.64重量%と計算された。従って、S1/B1=5.0であった。また、式(iii)及び(iv)より求めたS2及びB2は、それぞれ2.7重量%、5.5重量%であり、S2/B2=5.0であった。

【0041】(3) 上記トナー100重量部に対して、疎水化処理シロカ(日本アエロジル社製、R972)

0.3重量部を添加してテスト用トナーを得た。このテスト用トナーを、非磁性1成分用の現像槽(ゴムローラー、コンタクト型ゲート)に投入しローラーを一定速回転させた後、ローラー上トナーの帯電量を測定した。帯電量は-2.4μC/gであり、良好な画像が得られ実写性能は良好であった。得られた画像を上記の基準で評価した。結果を第1表に示した。

【0042】

① 非磁性1成分現像装置で6000枚複写後、バツ部にかすれが見られず、初期帯電量が2.3μC/g以上であり、かぶりか全が見られない。

② 6000枚複写で問題ないが、初期帯電量は2.3μC/g未満である。

③ 6000枚複写後にはバツ部にかすれが見られる。初期画像には問題ない。

④ 複写初期から、バツ画像にかすれが見られる

【0043】実施例2

参考例3で合成した帯電制御剤を使用する以外は実施例1と同様にトナーを製造し評価を行なった。

【0044】比較例1及び2

それぞれ参考例2及び4で合成した帯電制御剤を使用する以外は実施例1と同様にトナーを製造し、評価を行なった。結果を第1表に示した。

【0045】比較例3

実施例1において、2軸混練機での混練前、帯電制御剤を添加した後の混合時間15秒を3分に延長する以外は実施例1と同様にトナーを製造し、評価を行なった。結果を第1表に示した。

【0046】

【表5】

40

第 1 表

No.	帯電制御剤			トナー表面測定 (XPS)		
	合成条件		結晶の最短辺 の長さの平均	C1の 原子数% (S1)	C1の 重量% (S1)	帯電制御剤 の重量% (S2)
	参考例No.	合成溶媒				
実施例1	参考例1	NMP	3 μ m	1.2	3.2	2
比較例1	参考例2	DMF	3 μ m	0.8	2.4	21
実施例2	参考例3	NMP	1 μ m	1.0	2.7	23
比較例2	参考例4	NMP	0.2 μ m	0.7	1.8	16
比較例3	参考例1	NMP	3 μ m	0.4	1.1	9.4

NMP: N-メチルピロリドン

DMF: ジメチルホルムアミド

【0047】

【表6】

第 1 表 (つづき)

No.	トナーバルク測定 (IC)		表面/バルク 存在比 S1/R1 = S1/B2	帯電量 (μ c/g)	評 価
	C1の 重量% (B1)	帯電制御剤 の重量% (B2)			
実施例1	0.64	5.5	5.0	-24	◎
比較例1	0.63	5.4	3.8	-19	×
実施例2	0.65	5.6	4.2	-22	○
比較例2	0.64	5.5	3.0	-17	×
比較例3	0.62	5.3	1.8	-12	××

【0048】第1表に於て、S1/B1の値が4.0以上のトナーは帯電量が高く、6000枚実写後も良好な画像特性を示した。一方、S1/B1が4.0未満のトナーは、初期帯電量が -20μ c/gに達せず、実写に際してはベタ部のカスレが生じ、トナーが十分に紙にのっていなかった。

【0049】参考例1

2-〔N-(p-クロロフェニル)カルバモイル]-3-ヒドロキシナフタリンと82gを、メタノール400ml、水酸化ナトリウム113.4g及び水1440mlに溶解し、80℃に昇温した。この中に、3.5%ホルムアルデヒド水溶液66gを添加し80℃で9時間反応させた。反応液を50℃に冷却し、ろ過したところ黄色の結晶が得られた。この結晶を乾燥して例示化合物9のナトリウム塩の微粉末261gを得た。このナトリウム塩120gを、N-メチルピロリドン167mlに溶解した液を、炭酸カリウム27gを水2.4リットルに溶解し、60℃に加熱した液中に1時間かけて添加した。得られた混合液を60℃で1時間加熱し、ろ過したとこ

ろ、淡黄色の結晶が得られた。この結晶を乾燥して110gの微粉末を得た。

【0050】参考例2

参考例1における反応溶媒N-メチルピロリドンに代えて、ジメチルホルムアミドを使用した以外は参考例1と同様に合成を行ない微粉末を得た。

【0051】参考例3

参考例1の最終工程において、炭酸カリウムの水溶液を、「60℃に加熱した液中に1時間かけて添加」するかわりに、「60℃に加熱した液中に3時間かけて添加」した以外は参考例1と同様にして微粉末を得た。

【0052】参考例4

参考例1とは逆に、炭酸カリウムの水溶液をナトリウム塩のN-メチルピロリドン溶液の方に添加した以外は参考例1と同様にして微粉末を得た。

【0053】

【発明の効果】本発明に係るトナーは、帯電量及び帯電速度が十分高く、電子写真複写機に使用した場合、品質の良いコピーを得ることができる。

フロントページの続き

- (72) 発明者 竹内 昌子
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内
- (72) 発明者 大谷 和子
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内
- (72) 発明者 西本 枝理子
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

- (72) 発明者 清原 力
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内
- (72) 発明者 竹島 美紀
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内
- Ｆターム(参考) 2H005 AA08 AB04 CA25 CA28 DA01
EA07 FA07